

## AQUEOUS SILICONE EMULSION AND ITS MANUFACTURE

**Publication number:** JP3122163 (A)

**Publication date:** 1991-05-24

**Inventor(s):** DONARUDO TEIRAA RAIRUZU +

**Applicant(s):** DOW CORNING +

**Classification:**

- international: B01J31/12; C08J3/02; C08J3/03; C08K3/36; C08K5/00;  
C08K5/09; C08K5/5419; C08K5/544; C08L83/04; C08L83/08;  
B01J31/12; C08J3/02; C08K3/00; C08K5/00; C08L83/00;  
(IPC1-7): B01J31/12; C08J3/02; C08K5/09; C08K5/54;  
C08L83/08

- European: C08J3/03; C08K5/00; C08L83/04

**Application number:** JP19900250440 19900921

**Priority number(s):** US19890411800 19890925

**Also published as:**

JP3039795 (B2)

US4954565 (A)

KR0160501 (B1)

ES2088980 (T3)

EP0420522 (A2)

[more >>](#)

Abstract not available for JP 3122163 (A)

R<sub>a</sub>Si(OR')<sub>4-a</sub>

R<sub>a</sub>Si(NR")<sub>4-a</sub>

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平3-122163

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 L 83/08  
 B 01 J 31/12  
 C 08 J 3/02  
 C 08 K 5/09  
 5/54

識別記号

L R W  
 L R V  
 L R U

府内整理番号

6609-4 J  
 6939-4 G  
 7918-4 F  
 7167-4 J  
 7167-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)5月24日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全15頁)

⑮ 発明の名称 水性シリコーンエマルジョン及びその製造方法

⑯ 特願 平2-250440

⑰ 出願 平2(1990)9月21日

優先権主張 ⑯ 1989年9月25日 ⑰ 米国(U S)⑯ 411800

⑱ 発明者 ドナルド テイラー アメリカ合衆国, ミシガン, ミッドランド, ウエイクフィールズ

ライルズ 1205

⑲ 出願人 ダウ コーニング コーポレーション アメリカ合衆国, ステイト オブ ミシガン, ミッドランド(番地なし)

⑳ 代理人 弁理士 青木 朗 外3名

## 明細書

## 1. 発明の名称

水性シリコーンエマルジョン及びその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 次に掲げる成分(1)～(3)を含んでなり、貯蔵寿命を減損することなくコロイドシリカで強化することができる、周囲条件での水の除去によりエラストマーを生じる貯蔵寿命の向上した水性シリコーンエマルジョン。

(1) 重量平均分子量が50,000より大きく、有機基が1基当たりに7個未満の炭素原子を有する一価の炭化水素基又は1基当たりに7個未満の炭素原子を有する2-(ペルフルオロアルキル)エチル基であって、水中に分散した粒子のエマルジョンとして存在し、このエマルジョンのpHが4～10.5である、アニオン的に安定化された、末端をヒドロキシル基でロックされたポリジオルガノシロキサン 100重量部

(2) スズ(II)触媒 0.1～1.0重量部

(3) 次の(a)～(c)からなる群より選ばれた架橋剤、すなわち、(a)式R<sub>a</sub>Si(OR'<sub>a</sub>)<sub>4-a</sub>のシランであって、この式中のRが、当該架橋剤が水性相から(1)のエマルジョンミセル中へ移動することが可能でなくてはならないように選定されることを条件として、水素、一価の炭素原子数1～6個の炭化水素基もしくは置換された炭化水素基、官能化された炭化水素基又はアミン含有基であり、R'が炭素原子数1～6個の低級アルキル基又は式-N=CR''<sub>2</sub>の基であってR''が水素又は炭素原子数1～6個の一価の炭化水素基であるものであり、aが0又は1であるシラン、(b)1分子当たりのケイ素と結合した反応性原子団が少なくとも3個であり、該反応性原子団が水素、式OR'の反応性原子団であって式中のR'が上で定義されたとおりであるもの及び式-NR''<sub>2</sub>のアミン基であって式中のR''が上で定義されたとおりであるものからなる群より選ばれているシリコン、並びに(c)式R<sub>a</sub>Si(NR''<sub>a</sub>)<sub>4-a</sub>のシランであって式中のR、R''及びaが上で定義さ

れたとおりであるもの、からなる群より選ばれた架橋剤 0.1 ~ 5 重量部

2. 充填剤も存在している請求項 1 記載のエマルジョン。

3. 前記充填剤がコロイドシリカである請求項 2 記載のエマルジョン。

4. 次に掲げる工程 (A) 及び (B) により得られた生成物を含んでなる、貯蔵寿命の向上した、周囲条件での水の除去によりエラストマーを生じる水性シリコーンエマルジョン。

(A) 下記の成分 (1) ~ (3) 、すなわち、

(1) 重量平均分子量が 50,000 より大きく、有機基が 1 基当りに 7 個未満の炭素原子を有する一価の炭化水素基又は 1 基当りに 7 個未満の炭素原子を有する 2-(ペルフルオロアルキル)エチル基であって、水中に分散した粒子のエマルジョンとして存在し、このエマルジョンの pH が 4 ~ 10.5 である、アニオン的に安定化された、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン 100 重量部、

(2) スズ (II) 触媒 0.1 ~ 1.0 重量部、  
 (3) 次の (a) ~ (c) からなる群より選ばれた架橋剤、すなわち、(a) 式  $R_aSi(OR')_4-a$  のシランであって、この式中の R が、当該架橋剤が水性相から (1) のエマルジョンミセル中へ移動することが可能でなくてはならないように選定されることを条件として、水素、一価の炭素原子数 1 ~ 6 個の炭化水素基もしくは置換された炭化水素基、官能化された炭化水素基又はアミン含有基であり、R' が炭素原子数 1 ~ 6 個の低級アルキル基又は式  $-N=CR''_2$  の基であって R'' が水素又は炭素原子数 1 ~ 6 個の一価の炭化水素基であるものであり、a が 0 又は 1 であるシラン、

(b) 1 分子当りのケイ素と結合した反応性原子団が少なくとも 3 個であり、該反応性原子団が水素、式  $OR'$  の反応性原子団であって式中の R' が上で定義されたとおりであるもの及び式  $-NR''_2$  のアミン基であって式中の R'' が上で定義されたとおりであるものからなる群より選ばれているシロキサン、並びに (c) 式  $R_aSi(NR''_2)_4-a$  のシラ

ザンであって式中の R、R'' 及び a が上で定義されたとおりであるもの、からなる群より選ばれた架橋剤 0.1 ~ 5 重量部、

を、上記スズ (II) 触媒を上記架橋剤よりも先に又はこれと同時に加えて、混合する工程

(B) 上記ポリジオルガノシロキサンを架橋させて、水の除去によってエラストマーを生じ且つ貯蔵寿命を減損することなくコロイドシリカで強化することのできるポリジオルガノシロキサンのエマルジョンを得るのに十分なだけの時間、室温で熟成する工程

5. 工程 (B) の後にコロイド充填剤も加えられる、請求項 4 記載のエマルジョン。

6. 次に掲げる工程 (A) 及び (B) から本質的になる、貯蔵寿命の向上した、周囲条件での水の除去によりエラストマーを生じる水性シリコーンエマルジョンの製造方法。

(A) 下記の成分 (1) ~ (3) 、すなわち、

(1) 重量平均分子量が 50,000 より大きく、有機基が 1 基当りに 7 個未満の炭素原子を有する一

価の炭化水素基又は 1 基当りに 7 個未満の炭素原子を有する 2-(ペルフルオロアルキル)エチル基であって、水中に分散した粒子のエマルジョンとして存在し、このエマルジョンの pH が 4 ~ 10.5 である、アニオン的に安定化された、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン 100 重量部、

(2) スズ (II) 触媒 0.1 ~ 1.0 重量部、  
 (3) 次の (a) ~ (c) からなる群より選ばれた架橋剤、すなわち、(a) 式  $R_aSi(OR')_4-a$  のシランであって、この式中の R が、当該架橋剤が水性相から (1) のエマルジョンミセル中へ移動することが可能でなくてはならないように選定されることを条件として、水素、一価の炭素原子数 1 ~ 6 個の炭化水素基もしくは置換された炭化水素基、官能化された炭化水素基又はアミン含有基であり、R' が炭素原子数 1 ~ 6 個の低級アルキル基又は式  $-N=CR''_2$  の基であって R'' が水素又は炭素原子数 1 ~ 6 個の一価の炭化水素基であるものであり、a が 0 又は 1 であるシラン、

(b) 1分子当りのケイ素と結合した反応性原子団が少なくとも3個であり、該反応性原子団が水素、式OR'の反応性原子団であって式中のR'が上で定義されたとおりであるもの及び式-NR''<sub>2</sub>のアミン基であって式中のR''が上で定義されたとおりであるものからなる群より選ばれているシロキサン、並びに(c)式R<sub>a</sub>Si(NR''<sub>2</sub>)<sub>4-a</sub>のシラザンであって式中のR<sub>a</sub>、R''及びaが上で定義されたとおりであるもの、からなる群より選ばれた架橋剤0.1～5重量部、

を、上記スズ(II)触媒を上記架橋剤よりも先に又はこれと同時に加えて、混合する工程

(B) 上記ポリジオルガノシロキサンを架橋させて、水の除去によってエラストマーを生じ且つ貯蔵寿命を減損することなくコロイドシリカで強化することのできるポリジオルガノシロキサンのエマルジョンを得るのに十分なだけの時間、室温で熟成する工程

7. 当該エマルジョンのpHを11よりも高くなるまで上昇させて前記触媒の活性をなくす工程(C)

が加えられている、請求項6記載の方法。

8. コロイドシリカ充填剤を加える工程(D)  
が加えられている、請求項6記載の方法。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は、水の除去によりエラストマーを与え、そしてシリカ充填剤で強化することができ且つ老化によりなおその諸性質を保持することができる水性シリコーンエマルジョンを製造する方法、この方法から結果として得られる貯蔵安定性の水性シリコーンエマルジョン、及びこのエマルジョンから水を除去することにより製造されたエラストマーを包含する。この方法は、アニオン的に安定化された、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンと、次の(a)～(c)からなる群より選ばれた架橋剤、すなわち、(a)式R<sub>a</sub>Si(OR')<sub>4-a</sub>のシランであって、R<sub>a</sub>が、当該架橋剤が水性相から上記ポリジオルガノシロキサンのエマルジョンミセル中へ移動することができなくてはならないように選定されることを条件として、水素、一価の炭素原子数1～6個の

炭化水素基もしくは置換された炭化水素基、官能化された炭化水素基又はアミン含有基であり、R'が炭素原子数1～6個の低級アルキル基又は式-N=CR''<sub>2</sub>の基(この式中のR''は水素又は炭素原子数1～6個の一価の炭化水素基である)であり、aが0又は1であるもの、(b)1分子当りのケイ素と結合した反応性原子団が少なくとも3個であり、該反応性原子団が水素、式OR'の反応性原子団(式中のR'は上で定義されたとおりである)及び式-NR''<sub>2</sub>のアミン基(式中のR''は上で定義されたとおりである)からなる群より選ばれているシロキサン、並びに(c)式R<sub>a</sub>Si(NR''<sub>2</sub>)<sub>4-a</sub>のシラザンであって、式中のR<sub>a</sub>、R''及びaが上で定義されたとおりであるもの、からなる群より選ばれた架橋剤と、オクタン酸第一スズ(II)触媒とを組み合わせる。このエマルジョンは、貯蔵寿命を減損することなくコロイドシリカで強化することができる。触媒として二価のスズ(II)を使用することは、本発明の重要な部分である。

本発明は、貯蔵寿命の向上した、周囲条件での水の除去によりエラストマーを生じる水性シリコーンエマルジョンであって、(1)重量平均分子量が50,000より大きく、有機基が1基当たりに7個未満の炭素原子を有する一価の炭化水素基又は1基当たりに7個未満の炭素原子を有する2-(ペルフルオロアルキル)エチル基であって、水中に分散した粒子のエマルジョンとして存在し、このエマルジョンのpHが4～10.5である、アニオン的に安定化された、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン100重量部、

(2)スズ(II)(第一スズ)触媒0.1～1.0重量部、(3)次の(a)～(c)からなる群より選ばれた架橋剤、すなわち、(a)式R<sub>a</sub>Si(OR')<sub>4-a</sub>のシランであって、この式中のR<sub>a</sub>が、当該架橋剤が水性相から(1)のエマルジョンミセル中へ移動することが可能でなくてはならないように選定されることを条件として、水素、一価の炭素原子数1～6個の炭化水素基もしくは置換された炭化水素基、官能化された炭化水素基又はアミン含有

基であり、R' が炭素原子数1～6個の低級アルキル基又は式-N=CR''<sub>2</sub> の基であってR'' が水素又は炭素原子数1～6個の一価の炭化水素基であるものであり、aが0又は1であるシラン、

(b) 1分子当りのケイ素と結合した反応性原子団が少なくとも3個であり、該反応性原子団が水素、式OR' の反応性原子団であって式中のR' が上で定義されたとおりであるもの及び式-NR''<sub>2</sub> のアミン基であって式中のR'' が上で定義されたとおりであるものからなる群より選ばれているシロキサン、並びに(c) 式R<sub>a</sub>Si(NR''<sub>2</sub>)<sub>4-a</sub> のシラザンであって式中のR<sub>a</sub> R'' 及びaが上で定義されたとおりであるもの、からなる群より選ばれた架橋剤0.1～5重量部、を含んでなる水性シリコーンエマルジョンに関する。このエマルジョンは、貯蔵寿命を減損することなしにコロイドシリカで強化することができ、また水の除去によりエラストマーを生じる。

本発明は、貯蔵寿命の向上した、周囲条件での水の除去によりエラストマーを生じる水性シリコ

ーンエマルジョンを製造するための方法であって、(A)(1) 重量平均分子量が50,000より大きく、有機基が1基当りに7個未満の炭素原子を有する一価の炭化水素基又は1基当りに7個未満の炭素原子を有する2-(ペルフルオロアルキル)エチル基であって、水中に分散した粒子のエマルジョンとして存在し、このエマルジョンのpHが4～10.5である、アニオン的に安定化された、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン100重量部、(2) スズ(II)(第一スズ)触媒0.1～1.0重量部、(3) 次の(a)～(c)からなる群より選ばれた架橋剤、すなわち、(a)式R<sub>a</sub>Si(OR')<sub>4-a</sub> のシランであって、この式中のR<sub>a</sub> が、当該架橋剤が水性相から(1)のエマルジョンミセル中へ移動することが可能でなくてはならないように選定されることを条件として、水素、一価の炭素原子数1～6個の炭化水素基もしくは置換された炭化水素基、官能化された炭化水素基又はアミン含有基であり、R' が炭素原子数1～6個の低級アルキル基又は式-N=CR''<sub>2</sub> の基で

あってR'' が水素又は炭素原子数1～6個の一価の炭化水素基であるものであり、aが0又は1であるシラン、(b) 1分子当りのケイ素と結合した反応性原子団が少なくとも3個であり、該反応性原子団が水素、式OR' の反応性原子団であって式中のR' が上で定義されたとおりであるもの及び式-NR''<sub>2</sub> のアミン基であって式中のR'' が上で定義されたとおりであるものからなる群より選ばれているシロキサン、並びに(c) 式R<sub>a</sub>Si(NR''<sub>2</sub>)<sub>4-a</sub> のシラザンであって式中のR<sub>a</sub> R'' 及びaが上で定義されたとおりであるもの、からなる群より選ばれた架橋剤0.1～5重量部を、上記スズ(II)触媒を上記架橋剤よりも先に又はこれと同時に加えて、混合する工程、(B) 上記ポリジオルガノシロキサンを架橋させて、水の除去によってエラストマーを生じ且つ貯蔵寿命を減損することなくコロイドシリカで強化することのできるポリジオルガノシロキサンのエマルジョンを得るのに十分なだけの時間、室温で熟成する工程、から本質的になる方法に関する。

エマルジョンの形をした末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンは、架橋させて、当該技術分野において予備架橋又は予備硬化させたシリコーンエマルジョンとして知られるものにすることができる。これらの予備硬化エマルジョンから水を除去するとシリコーンエラストマーが生じる。ジョンソン(Johnson)らにより米国特許第4221688号明細書に記載された予備硬化シリコーンエラストマーエマルジョンは、この種のものである。ジョンソンらのエマルジョンの有効寿命(貯蔵寿命)は、末端がヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンとシリカ充填剤とが四官能性スズ触媒の存在下で反応するため制限される。本発明は、予備硬化せられるが向上した貯蔵寿命を有する水性シリコーンエマルジョンを製造するための方法を包含する。架橋は、二価スズ(スズ(II))触媒の存在下での末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンと架橋剤との反応により、エマルジョン中に達成される。

本発明で使用されるアニオン的に安定化された、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンは、当該技術分野において現在よく知られている。末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン(A)は、乳化させることができ、そして架橋させるとエマルジョンから水を除去後に得られる生成物にエラストマーの性質を付与するものであり、またアニオン的に安定化されるものである。破断点での伸び及び引張強さは、重量平均分子量( $M_w$ )を増加させるにつれて向上し、適当な引張強さ及び伸びは50,000を超える重量平均分子量で得られる。最大の重量平均分子量は、乳化させることができ、且つ、エマルジョンから水が除去された後に得られる生成物にエラストマーの性質を与えるものである。末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンについて約1,000,000までの重量平均分子量が、本発明については実用的であると期待される。末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンについて

好ましい重量平均分子量は、200,000~700,000の範囲である。末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンの有機基は、1基当たり7個未満の炭素原子を有する一価の炭化水素基、そして3・3・3-トリフルオロプロピル基や2-(ペルフルオロブチル)エチル基を含めた2-(ペルフルオロアルキル)エチル基でよい。末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンは好ましくは、少なくとも50%がメチル基である有機基を含有する。末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンは、ケイ素原子1個当たり2個の有機基を有する本質的に線状の重合体であるが、製造過程の不純物として存在する微量のモノオルガノシロキサン又はトリオルガノシロキシ単位を含んでもよい。好ましい末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンは、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジメチルシロキサンである。好ましいアニオン的に安定化された末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオル

ガノシロキサンは、1966年12月27日発行の米国特許第3294725号明細書にフィンドレイ(Findlay)らにより記載されたアニオン乳化重合の方法により調製されるシロキサン類である。この米国特許明細書は、重合の方法、使用される成分、そしてエマルジョン中で得られる末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンを示す。アニオン的に安定化された末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンを調製するもう一つの方法は、1959年6月23日発行のハイド(Hyde)らの米国特許第2891920号明細書に記載される。この米国特許明細書は、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン、使用される成分、及びそれらの調製方法を示す。

本発明で使用される末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンは、アニオン的に安定化されたものである。本発明の目的上、「アニオン的に安定化される」とは、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノ

シロキサンがアニオン界面活性剤を用いてエマルジョン中で安定化されることを意味する。アニオン界面活性剤は、親水性セグメントに結合した疎水性セグメントからなる界面活性物質である。親水性セグメントは、硫酸イオン、スルホン酸イオン又はリン酸イオンのようなアニオンである。疎水性セグメントは、長鎖の線状又は枝分れした炭化水素基、例えばオクタデシル基又はドデシル基の如きものである。アニオン部分は、ナトリウムのようなカチオンにより平衡される。このシリコーンエマルジョンは水中油形エマルジョンであって、すなわち、ポリジオルガノシロキサンは水の連続相中の粒子の分散相である。

本発明の水性シリコーンエマルジョンの貯蔵安定性は、触媒として、従来この種の水性シリコーンエマルジョンで使われている四価のスズではなく二価のスズを用いることの結果である。二価の、すなわち第一スズの形のスズは、四価すなわち第二スズの形のスズを触媒として使用する場合に引き起こされるような末端をヒドロキシル基でブロ

ックされたポリジオルガノシロキサンとシリカとの反応を引き起こさない。従って、第一スズ触媒が末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン及び本発明の架橋剤と一緒にされると、架橋がたやすく起こり、そしてエマルジョン中の架橋重合体は貯蔵寿命を減損することなくシリカを用いて強化することができる。スズ(II)(第一スズ)触媒は重合体中で相溶性であるのが望ましい。本発明で使用されるスズ(II)(第一スズ)触媒は、例えばオレイン酸第一スズ、ネオデカン酸第一スズ又はオクタン酸第一スズのような、有機のカルボン酸第一スズのうちのいずれでもよい。好ましい第一スズ触媒は、オクタン酸第一スズ(第一スズビス(2-エチルヘキサノエート))である。

本発明のエマルジョン中のポリジオルガノシロキサンは、次の(a)～(c)からなる群より選ばれた架橋剤、すなわち、(a)式 $R_aSi(OR')_a$ のシランであって、この式中のRが、当該架橋剤が水性相から(1)のエマルジョンミセル中へ移

動することが可能でなくてはならないように選定されることを条件として、水素、一価の炭素原子数1～6個の炭化水素基もしくは置換された炭化水素基、官能化された炭化水素基又はアミン含有基であり、R'が炭素原子数1～6個の低級アルキル基又は式-N=CR''<sub>a</sub>の基であってR''が水素又は炭素原子数1～6個の一価の炭化水素基であるものであり、aが0又は1であるシラン、(b)1分子当たりのケイ素と結合した反応性原子団が少なくとも3個であり、該反応性原子団が水素、式OR'の反応性原子団であって式中のR'が上で定義されたとおりであるもの及び式-NR''<sub>a</sub>のアミン基であって式中のR''が上で定義されたとおりであるものからなる群より選ばれているシロキサン、並びに(c)式R<sub>a</sub>Si(NR''<sub>a</sub>)<sub>4-a</sub>のシランであって式中のR、R''及びaが上で定義されたとおりであるもの、からなる群より選ばれた架橋剤を使って架橋させられる。この架橋剤は、水性相から(1)のエマルジョンミセル中への移動が可能でなくてはならない。架橋が本発明の方

法において十分に働くかどうかは、実験により決定される。架橋剤及びスズ(II)触媒を末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンのエマルジョンの試料へかき混ぜながら加え、そしてこの混合物を24時間かき乱さないままにしておいて架橋工程を完了させる。通常は、1%の架橋剤及び0.5%のスズ(II)触媒(重合体の重量を基準として)で十分である。架橋後にエマルジョンのフィルムを流延し、そして乾燥後にそれらを試験する。フィルムが不粘着性でエラストマーティ性である場合、架橋剤は適当であるが、フィルムが弾性のないものである場合、架橋剤は不適当である。フィルムがわずかにエラストマーティ性且つ粘着性である場合には、ある程度まで架橋が起こったのであって、その架橋剤はもっと多量に使用するならば適当であるかもしれない。例えば、式(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>又は(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>のシランは、エマルジョンに加えたところそれらは水性相に残ってミセル中へ移動せず、そのため末端をヒドロキシル

基でブロックされた重合体との反応を起こすことができなかったという事実ゆえに、機能を果さなかった。不適当であることが分ったそのほかの架橋剤には、(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>及び(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N=C=Oが包含された。式(CH<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>のシランは、ミセル中へ移動するので、架橋された乳化重合体を与えた。

Rは、水素、一価の炭化水素基又は置換された炭化水素基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基及びブチル基の如きアルキル基や、ビニル基又はアリル基のようなアルケニル基や、クロロプロピル基又はトリフルオロプロピル基のようなハロゲン化炭化水素基や、フェニル基の如きアリール基、といったようなもの、官能化された炭化水素基、例えばグリシドキシ基、アクリル基又はメタクリル基及びメルカプト基の如きもの、そしてアミン含有基、例えばフェニルアミノプロピル基の如きもの、でよいが、先に述べた理由からアミノプロピル又はアミノエチルアミノプロピル基ではいけない。R'は、メチル基、

エチル基、プロピル基、イソプロピル基及びブチル基から選ばれる。適当なシランとしては、エチルオルトシリケート、ノルマルプロピルオルトシリケート、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、クロロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、トリエトキシシラン及びビニルトリメトキシシランが挙げられる。より好ましいシランは、ビニルトリメトキシシラン及びノルマルプロピルオルトシリケートである。

架橋剤はまた、官能基が式-O-N=CR''<sub>2</sub>の基であって式中のR''が水素又は炭素原子数1～6個の一価の炭化水素基であるものであるケトキシム官能性シランでもよい。このようなシランの例には、メチルトリス(メチルエチルケトキシム)シラン、メチルトリス(ジメチルケトキシム)シラン、メチルトリス(ジエチルケトキシム)シラン及びビニルトリス(メチルエチルケトキシム)シランが含まれる。好ましいケトキシモシランはメチ

ルトリス(メチルエチルケトキシム)シランである。

架橋剤はまた、1分子当たりにケイ素と結合した反応性原子団が少なくとも3個あり、該反応性原子団が水素、OR'(ここでR'は炭素原子数1～4個の低級アルキル基である)、式-O-N=CR''<sub>2</sub>のケトキシモ基及び式-NR''<sub>2</sub>のアミン基からなる群より選択されているシロキサンでもよい。そのような架橋剤は、ポリメチル水素シロキサンの如き低分子量の有機水素化ケイ素、メチル水素シロキシ及びジメチルシロキシ原子団を含有してなる低分子量の共重合体、-(OSi(OEt)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-、エチルポリシリケート、(OSiMe<sub>2</sub>H<sub>n</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>並びに(OSiMe<sub>2</sub>N=CR''<sub>2</sub>)<sub>n</sub>で例示される。ここで、Meはメチル基、そしてEtはエチル基である。1分子当たりに少なくとも3個の反応性原子団を有するシロキサン以外のケイ素化合物、例えば(MeO)<sub>n</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>n</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>の如きものも、それらが重合体と反応することができるよう水性相からミセル中へ移動する限りは適当である。シロキサン

中の非反応性基は、当該シロキサン架橋剤のミセル中への移動を妨げない限りはどのような原子団でもよいと信じられる。

本発明の方法により製造された架橋エマルジョンは、充填剤を添加して強化及び/又は增量することができる。エマルジョンと反応しない普通の充填剤のいずれも適当である。アニオンシリコーンエマルジョンで使用するのに適した不活性充填剤は周知である。これらの充填剤は、10μm未満、好ましくは2μm未満の平均粒度を有する。充填剤の例には、カーボンブラック、二酸化チタン、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、酸化亜鉛、マイカ及び種々の顔料が含まれる。酸化チタンは、紫外線遮断剤として特に有効であることが分っている。本発明の架橋エマルジョンは、コロイドシリカで強化することができるので特に有用である。普通のフュームドシリカを強化材として使用することができるとは言え、より好ましいのはコロイドシリカ分散液である。フュームドコロイドシリカの水性分散液は商業的に入手可能である。好ま

しいシリカ分散液は、ナルコ・ケミカル・カンパニーより商業的に入手可能なナルコアグ(Nalcoag)(R)シリカのようなコロイドシリカのゾルである。

本発明の方法は、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン(1)のエマルジョン、スズ(II)触媒(2)及び架橋剤(3)を混合して開始する。100重量部の末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサン当たりに、0.1～1.0重量部のスズ(II)触媒が存在する。触媒の使用量は、エマルジョン中のポリオルガノシロキサンが架橋剤と反応してエマルジョンミセル内に架橋重合体を生じさせるのにどれくらいの時間がかかるかに影響を及ぼす。スズ(II)触媒の好ましい量は0.25～1.0重量部である。架橋剤は、0.1～5重量部の量で存在する。架橋の速度及びエマルジョンを乾燥させて得られる架橋したエラストマーのモジュラスは、架橋剤の使用量を変えて変えることができる。架橋剤をより多く使用するにつれて、モジュラスは上

昇する。ポリジオルガノシロキサンに存在しているヒドロキシル基と反応させるのに必要とされるよりも多くの架橋剤を加える必要はない。架橋剤の好ましい量は0.5～2重量部である。架橋剤が四官能性の物質である場合には $\alpha$ は0であるが、その一方、三官能性架橋剤の場合には $\alpha$ は1である。混合工程中に、好ましくは、最初にポリジオルガノシロキサンのエマルジョンへスズ(Ⅱ)触媒を加え、続いて架橋剤を加える。添加を行う間に遅れがない限りは、最初に架橋剤を加え、続いて触媒を加えることができ、あるいは架橋剤と触媒とを一緒に混合し次いでポリジオルガノシロキサンのエマルジョンへ加えることができるので、混合の順番は重要ではない。これらの成分を混合すると直に、末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジオルガノシロキサンと架橋剤との反応が始まり、その結果架橋した重合体が生成される。この反応は、エマルジョンが水の除去によってエラストマーを与えるに至るまで進ませられる。この時点は、架橋工程中に混合物の一部分を簡単に

試験することにより監視することができる。架橋中のエマルジョンのpHは、4～10.5であるべきであり、好ましい範囲は5～10.5である。この範囲外では、恐らくは架橋剤及び触媒の両方の加水分解のために、架橋が起こらない。異なる架橋剤は異なる反応速度を与える。例えば、ビニルトリメトキシシランは架橋させるのにおよそ0.5時間を必要とし、その一方、ノルマルオルトプロピルシリケートは架橋工程を完了させるのにおよそ2時間が必要とした。両の場合において、スズ(Ⅱ)の量は0.5pphであった。架橋したエマルジョンを次いで貯蔵して熟成させる場合、触媒は加水分解のため徐々に不活性になる。触媒の加水分解の速度は、エマルジョンのpHに依存する。エマルジョンのpHは、触媒が急速に加水分解してもはや活性でなくなる11よりも高く上昇させる方が好ましい。エマルジョンは、架橋工程の間は5～10.5のpHである方が好ましい。触媒がひとたび不活性にされたならば、pHはいずれの所望レベルに調整することもできる。とは言うものの、pHが3より低

い場合には、再び重合が始まるであろう。

本発明の方法のこの時点において、エマルジョンは架橋したポリジオルガノシロキサンのコーティングを与えるために使用することができる。このようなエマルジョンは、紙又は布帛を、例えば当該基材をコーティングし次いで水を除去することによって処理するために使用することができよう。

スズ(Ⅱ)触媒はもはや活性ではないから、エマルジョンは貯蔵寿命の問題を引き起こさずにコロイドシリカで強化することができる。コロイドシリカは、エマルジョンを架橋させそして触媒を不活性にしてからエマルジョンに加えられる。ポリジオルガノシロキサンを架橋させる前にシリカが存在している場合、スズ(Ⅱ)触媒は反応を触媒せず、ポリジオルガノシロキサンは適当に架橋しない。強化材として用いられるコロイドシリカは懸濁液の形をしている方が好ましく、また、コロイドシリカ懸濁液のpHはそれが加えられる架橋ポリジオルガノシロキサンエマルジョンのそれに

近い方が好ましい。

增量用充填剤を架橋したエマルジョンに加えることもできる。增量用充填剤は、不透明度、色、より大きな比重を与えるために、また費用を低下させるために使用される。

組成物に加えることのできる追加の成分には、混合工程の間に助けとなる発泡防止剤のようなもの、有機アミン、好ましくは2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールの如き安定剤、そして組成物に不透明度又は色を提供するための二酸化チタンやカーボンブラックの如き顔料、といったようなものが含まれられる。

本発明のエマルジョンは、コーティングとして用いることができ、また充填してペーストのコンシスティンシーを与える場合にはシーラント及び接着剤として利用することができる。本発明のエマルジョンを水を除去して乾燥させると、結果としてエラストマーが得られる。コロイドシリカは貯蔵寿命又は有効寿命の問題なしに強化材として使用することができるので、エマルジョンの老化に

かかわらず、エラストマーにとって優れた物理的性質が可能になる。

以下に掲げる例は例示目的のためにのみ提供されるものであって、特許請求の範囲に正確に示される本発明を限定するものと解釈すべきではない。

#### 例1

アニオン的に乳化させたポリジメチルシロキサンのエマルジョンであって、固体分含有量が約70重量%、エマルジョン粒子が平均直径0.6mm未満、上記重合体の分子量が平均で240,000より大きく、そしてpHが10.3であるもの200gへ、0.35gのオクタン酸第一スズ(第一スズビス(2-エチルヘキサノエート))を加え、そしてエマルジョンを5分間かき混ぜた。次に、このエマルジョンへかき混ぜながら1.05gのビニルトリメトキシシランを一滴ずつ加えた。ビニルトリメトキシシランの添加後、エマルジョンを更に3分間かき混ぜ、容器(1ペイント(0.473l)のジャー)に蓋をし、そしてエマルジョンを室温で1時間かき乱さずにそのまま放置した。この後、5gの2-アミノ-2

メチル-1-プロパノールを一滴ずつ加えながらエマルジョンを再びかき混ぜた。全部の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを添加後、コロイドシリカ(ナルコアグ(R)1115)の15%固体分(重量による)のゾル93gを希薄流でもってゆっくりとエマルジョンへ加えながら攪拌を続けた。コロイドシリカの添加後に、数滴の発泡防止剤ナルコ(Nalco)2311を加えた。攪拌を停止して、エマルジョンの一部分をいくつかの2オンス(0.0591l)のパイアルへ移し、次いでこれらを遠心分離機に軽くかけてエマルジョン中の気泡を除去した。エマルジョンをいくつかの直径100mmのペトリ皿に注ぎ入れ(一つの皿につき8gのエマルジョン)、そしてこれらのペトリ皿を蓋をせず且つかき乱さずに24時間放置した。結果として得られたフィルムはエラストマ性であり、1週間の老化後に機械的性質を測定したところ、極限引張強さは350psi(24.6kg/cm<sup>2</sup>)、極限伸びは1000%であった。このエマルジョンの全固体分含有量はおよそ50重量%であった。それは、100部の重合体当たり10部の

シリカ(10pphシリカ)を含有している予備硬化エマルジョンからなっていた。更に、それは、重合体の重量を基準にして0.25pphのスズ(II)触媒及び0.75pphのビニルトリメトキシシランを含有していた。

#### 例2

pHの範囲が2.6から11.0までの一連の七つのエマルジョンを製造するように、例1のアニオン的に乳化させたポリジメチルシロキサンのエマルジョンへ2規定のHClかあるいは20%の水性ジエチルアミンを加えた。各エマルジョンの重合体を、例1の手順に従って0.25pphのビニルトリメトキシシラン及び0.75pphのオクタン酸第一スズ(両方とも重合体重量を基準とする)を加えて架橋させた。次に、やはり例1の手順に従って、各エマルジョンに10pph(固体分、重合体重量を基準とする)のナルコアグ(R)1115コロイドシリカを充填し、そしてペトリ皿へ注ぎ入れてフィルムを流延した。フィルムを1週間老化させてから機械的性質を測定した。その結果を表1に示す。

表 1

pH	引張強さ (psi(kg/cm <sup>2</sup> ))
2.6	硬化せず
3.1	硬化せず
4.6	260(18.3)
6.8	280(19.7)
9.1	250(17.6)
10.3	290(20.4)
11.0	硬化せず

#### 例3

ビニルトリメトキシシランすなわち架橋剤をエマルジョンに加えてからスズ触媒を加えたことを除いて、例1の手順と同様の手順を使って一連の乳化重合体を調製した。この一連のものにおいては、架橋剤の添加と触媒の添加との間の時間をゼロ(ビニルトリメトキシシラン及び触媒の両者をエマルジョンへ加える前に一緒に混合した)から60分まで変化させた。これらの試料のいずれにおいても、架橋剤及び触媒はエマルジョンへかき混

ぜながら一滴ずつ加えた。触媒の添加後、各エマルジョンを5分より長い間攪拌し、かき乱さずに1時間放置し、そして10pphの例1で説明したナルコ1115コロイドシリカを充填した。やはり例1の手順を使って、各エマルジョンからフィルムを流延し、4日間老化させて、機械的性質を測定した。その結果を表2に示す。これらのエマルジョンの組成は例1で説明したものと同じであった。

表 2

ビニルトリメトキシシラン 添加とオクタン酸第一スズ 添加との間の時間 (分)	引張強さ (psi (kg/cm <sup>2</sup> ))
0	240(16.7)
1	260(18.3)
15	硬化せず
30	硬化せず
60	硬化せず

同じ実験を、スズ触媒をエマルジョンに加えてから架橋剤を添加することを除いて繰り返した。これらのエマルジョンの組成は表2のものと同じであった。この結果を表3に示す。

表 3

オクタン酸第一スズ添加と ビニルトリメトキシシラン 添加との間の時間 (分)	引張強さ (psi (kg/cm <sup>2</sup> ))
0	240(16.7)
1	250(17.6)
15	255(17.9)
30	250(17.6)

例1の手順と同様の手順を使ってもう一つの一連のエマルジョンを調製した。この一連のものにおいては、架橋のために許される時間を変化させた。架橋は、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを加えてエマルジョンのpHを11~12に上昇させて終了させた。こうして、ビニルトリメトキシシランの添加と2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールの添加との間の時間を変化させたことを除き、例1の手順と同じ手順を使用してこの一連のエマルジョンを調製した。この一連のものから得られた結果を表4に示す。表4のエマルジョンの組成は、表1・2・3及び例1におけるものと同じである。

表 4

架橋のための時間 (ビニルトリメトキシシラン及び2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールの添加との時間)	引張強さ (psi (kg/cm <sup>2</sup> ))	伸び (%)
5分	硬化せず	
30分	295(20.7)	1200
1時間	305(21.4)	1080
2時間	290(20.4)	980
3時間	310(21.8)	970
20時間	280(19.7)	1000

例4

架橋剤ビニルトリメトキシシランの量を変えたことを除き、例1で説明したのと同じ手順を使って一連のエマルジョンを調製した。やはり例1の手順に従ってエラストマーフィルムを調製し、それらの機械的性質を測定した。その結果を表5に示す。ビニルトリメトキシシランの量を除いて、表5のエラストマーを調製するために使用したエマルジョンの組成は例1のエマルジョンと同じであった。

表 5

ビニルトリメトキシシラン (重合体重量を基準とするpph)	引張強さ (psi (kg/cm <sup>2</sup> ))	伸び (%)
0.25	120(8.4)	400
0.50	300(21.1)	620
0.75	380(26.7)	920

やはり例1で説明した手順を使って、もう一つの一連のエマルジョンを調製した。この場合には、架橋剤はビニルトリメトキシシランとそれの部分加水分解生成物との混合物であった。架橋剤はおよそ50%のビニルトリメトキシシランからなり、残りはジビニルテトラメトキシジシロキサン、トリビニルペンタメトキシトリシロキサン及びより高級な、ペンタシロキサンまでの同族体といったようなシロキサン類の混合物であった。この一連のものにおいては、エマルジョンの組成は、架橋剤の量と種類及びコロイドシリカの量を除き、例1のエマルジョンと同じであった。例1の手順を使ってこれらのエマルジョンからエラストマーフ

ィルムを調製し、それらの機械的性質を測定した。

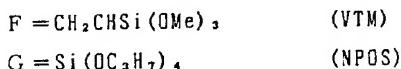
その結果を要約して表6に示す。

表 6

ビニルトリメトキシシラン(pph)	ナルコ1115(pph)	引張強さ(psi(kg/cm))	伸び(%)
0.25	10	300(21.1)	1000
0.125	15	<30(2.1) (硬化せず)	<50
0.25	15	390(27.4)	970
0.375	15	370(26.0)	950
0.50	15	315(22.2)	720
0.75	15	325(22.8)	650

## 例5

例1の手順に従い、種々のアルコキシランを架橋剤として使って一連のエマルジョンを調製した。架橋剤を除いて、この一連のエマルジョンの組成は例1のエマルジョンと同じであった。これらのエマルジョンから得られたエラストマーの機械的性質を表7に示す。



## 例6

0.5ガロン(1.89l)のジャー中の例1のアニオン的に乳化させたポリジメチルシロキサンエマルジョン1kgへ、エマルジョンのpHを5と8の間に低下させるのに十分な2規定のHC lを一滴ずつ加えた。次に、このエマルジョンへ5.52gのビニルトリメトキシシランを一滴ずつ加える間攪拌を続けた。5分間攪拌後、やはり攪拌しながら、エマルジョンへ3.5gのオクタン酸第一スズを一滴ずつ加えた。スズ触媒の添加完了後、エマルジョンを5分間より長くかき混ぜ、容器に蓋をし、そしてエマルジョンを室温で16時間かき乱さずに放置した。次に、20gの2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを一滴ずつ加えながらエマルジョンを攪拌した。架橋させた乳化重合体のうちの二つの100g分をもっと小さな容器へ移し、それらのうちの一つへ20gのナルコアグ(R)1050コロイドシリカすなわちコロイドシリカの50重量%固

表 7

架 橋 剂 量(pph)	種 類	引張強さ (psi(kg/cm))	伸 び (%)
2	A	250(17.6)	520
2	B	290(20.4)	620
1	C	210(14.8)	380
1	D	300(21.1)	450
0.5	D	270(19.0)	570
0.5	E	230(16.2)	470
0.75	E	200(14.1)	440
1.0	E	200(14.1)	400
2.0	E	290(20.4)	540
2.0	F	380(26.7)	920
2.0	G	600(42.2)	910

## 架橋剤の種類:

A = Si(OEt)<sub>3</sub>, (EOS)

B = -(OSi(OEt)<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - (EPS)

C = (OSiMe<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

D = (MeO)<sub>2</sub>SiC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Si(OMe)<sub>2</sub>

E = MeSi(OMe)<sub>3</sub>, (MTM)

形分のゾルを攪拌しながら加えた。もう一方のエマルジョンへは、58.3gのキャボスパース(Cabosperse)(R)SC-2すなわち水性の分散フュームドシリカを、やはり攪拌しながら加えた。これらの二つの試料は、乳化重合体、0.75pphのビニルトリメトキシシラン、0.5pphのSn(II)触媒及び15pphのシリカからなっていた。Sn(II)触媒の代りにSn(IV)触媒を使用することを除いて上で説明したエマルジョンに対応する組成を有するエマルジョンを、更に二つ調製した。すなわち、例1のアニオン的に乳化させたポリジメチルシロキサンエマルジョン500gへ、かき混ぜながら2.63gのビニルトリメトキシシランを一滴ずつ加え、続いてジオクチルスズジラウレート(Sn(IV)触媒)の50重量%固体エマルジョン3.5gをやはりかき混ぜながら一滴ずつ加えた。10gの2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを一滴ずつ加える間攪拌を継続し、そしてその後攪拌を停止し、容器を閉じて、エマルジョンを室温で72時間かき乱さずに放置した。次に、エマルジ

ョンを分けて 200 g 分のそれを二つ作り、一方へは 42 g のナルコアグ (R) 1050 コロイドシリカを攪拌しながら加え、そしてもう一方へは 117 g のキャボスパース (R) SC-2 水性分散フュームドシリカをやはり攪拌しながら加えた。これらの二つの試料は、乳化重合体、0.75pph のビニルトリメトキシシラン、0.5 pph の Sn(IV) 触媒及び 15pph のシリカからなっていた。

これらの四つのエマルジョンから例 1 で説明した手順を利用してエラストマーフィルムを作り、そしてそれらの機械的性質を測定した。これらのエマルジョンを密閉容器で保管し、そして定期的に試料を取出してエラストマーフィルムを流延し、それらの機械的性質を測定した。その結果を表 8 に示す。

貯 老 (月)	触 媒	シ リ カ	引張強さ (psi (kg/cm <sup>2</sup> ))	伸 び (%)
0	Sn(II)	ナルコアグ 1050	100 (7.0)	850
1.5	Sn(II)	"	110 (7.7)	1050
2	Sn(II)	"	105 (7.4)	1030
3	Sn(II)	"	110 (7.7)	1100
6	Sn(II)	"	110 (7.7)	1070
0	Sn(IV)	"	100 (7.0)	670
1.5	Sn(IV)	"	80 (5.6)	560
2	Sn(IV)	"	70 (4.9)	520
3	Sn(IV)	"	65 (4.6)	400
5	Sn(IV)	"	60 (4.2)	290
6	Sn(IV)	"	55 (3.9)	230
0	Sn(II)	キャボスパース SC-2	190 (13.4)	600
1.5	Sn(II)	"	185 (13.0)	800
2	Sn(II)	"	185 (13.0)	810
3	Sn(II)	"	190 (13.4)	820
6	Sn(II)	"	210 (14.8)	780
0	Sn(IV)	"	350 (24.6)	960
1.5	Sn(IV)	"	210 (14.8)	730
2	Sn(IV)	"	200 (14.1)	730
3	Sn(IV)	"	160 (11.3)	540
5	Sn(IV)	"	145 (10.2)	420
6	Sn(IV)	"	130 (9.1)	360

Sn(II) = オクタン酸第一スズ

Sn(IV) = ジオクチルスズジラウレート

#### 例 7

例 1 のアニオン的に乳化させたポリジメチルシ

ロキサンエマルジョン 200 g へ、エマルジョンの pH を 5 と 8 の間に低下させるのに十分な 2 N の HCl を加えた。次に、1.05 g のビニルトリメトキシシランを一滴ずつ加え続いて直ちに 0.70 g のオクタノン酸第一スズを一滴ずつ加える間、攪拌を続けた。攪拌を停止し、容器を閉じ、そしてエマルジョンを約 18 時間かき乱さずに放置した。攪拌を再開し、そして 4 g の 2-アミノ-2-メチル-1-プロパンオールを一滴ずつ加え、続いて 140 g のナルコ 1115 コロイドシリカを加えた（希薄流として攪拌されたエマルジョンへ注ぎ入れた）。このエマルジョンは、乳化重合体、0.5 pph のオクタノン酸第一スズ、0.75pph のビニルトリメトキシシラン及び 15pph のコロイドシリカからなっていた。

このエマルジョンのうちの 20 g 分を小さなバイアルへ移し、そしてそれを軽く遠心分離機にかけて気泡を除去した。このエマルジョンを二つの直径 100 mm のプラスチックのペトリ皿へ注ぎ入れ、そして周囲条件で 1 週間蓋をせず且つかき乱すことなく放置した。結果として得られたエラストマ

ーフィルムの機械的性質を測定した。エマルジョンの残りを密閉容器でもって周囲条件で 6 ヶ月間貯蔵し、そして 2 ヶ月の間隔で一部を取り出し、流延してフィルムにし、そして結果として得られたこれらのフィルムの機械的性質を測定した。この貯蔵老化の調査から得られた結果を表 9 に示す。

貯 老 化 (月)	引張強さ (psi (kg/cm <sup>2</sup> ))	伸 び (%)
0	420 (29.5)	760
2	400 (28.1)	780
4	430 (30.2)	770
6	450 (31.6)	840
10	430 (30.2)	850

#### 例 8

pH が 8.3 である例 1 のポリジメチルシロキサンエマルジョン 200 g へ 0.70 g のオクタノン酸第一スズ (第一スズビス (2-エチルヘキサノエート)) を加え、そしてエマルジョンを 5 分間攪拌した。次に、このエマルジョンへ攪拌しながら 1.40 g の

メチルトリス(エチルメチルケトキシム)シランを一滴ずつ加えた。メチルトリス(エチルメチルケトキシム)シランの添加後、エマルジョンを更に3分間かき混ぜ、容器(1パイント(0.473 l)のジャー)に蓋をし、そしてエマルジョンを乱さずに室温で20時間放置した。この後、4 gの2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを一滴ずつ加えながらエマルジョンを再び攪拌した。全部の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを加えた後、攪拌を続けながら、93 gの例1のコロイドシリカのゾルを希薄流でもってエマルジョンへゆっくりと加えた。コロイドシリカを添加後、数滴の発泡防止剤ナルコ2311を加えた。攪拌を停止し、エマルジョンの一部をいくつかの2オンス(0.0591 l)のバイアルへ移し、次いでこれらを軽く遠心分離機にかけてエマルジョン中の気泡を除去した。エマルジョンをいくつかの直径100 mmのペトリ皿へ注ぎ入れ(一つの皿当たりエマルジョン8 g)、そしてこれらのペトリ皿を蓋をせず且つかき乱さずに24時間放置した。この結果得られ

たフィルムはエラストマー性であって、1週間の老化後に機械的性質を測定したところ、極限引張強さは350psi(24.6 kg/cm<sup>2</sup>)、極限伸びは850%であった。

このエマルジョンの全固形分含有量はおよそ50重量%であった。それは、重合体100部当り10部のシリカ(10pphのシリカ)を含有している予備硬化エマルジョンからなっていた。更に、それは、重合体重量を基準として0.50pphの第一スズ触媒及び2pphのメチルトリス(エチルメチルケトキシム)シランを含有していた。

#### 例9

これは比較例である。

重合度約35の末端をヒドロキシル基でブロックされたポリジメチルシロキサン流体681.3 gヘラウリル硫酸ナトリウムの30%水溶液25 gを加え、そしてこの混合物をかき混ぜながら、固形分含有量15%の水性コロイドシリカ(ナルコ1115)426 gをゆっくりと加えた。次に、実験室用の単段ホモジナイザーを7500psi(527 kg/cm<sup>2</sup>)で使用して混

合物を均一にして、やはりシリカの分散液を含有している水中油エマルジョンを作った。このエマルジョンを、これに4 Nの塩酸を5 g加えそしてこれを数分間かき混ぜて重合させた。このエマルジョンを密閉容器中で室温で17時間かき乱さずに放置した。17時間後に、エマルジョンを濃縮してペースト様のコンシステンシーにしたが、それは逆転又は凝固しなかった。エマルジョンのpHを7.5~9.0まで上げるのに十分なだけの2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールをかき混ぜながら加えて、重合を終了させた。この混合物は、やはりコロイドシリカの分散液を含有しているポリジメチルシロキサンの水中油エマルジョンからなっていた。このエマルジョンのポリジメチルシロキサン含有量はおよそ58重量%、シリカ含有量はおよそ10pph(ポリジメチルシロキサンの重量を基準とする)であり、そしてこの混合物の全固形分含有量はおよそ63%であった。

このエマルジョンのうちの100 g分へかき混ぜながら0.29 gのオクタン酸第一スズを加え、次い

でやはりかき混ぜながら0.45 gのビニルトリメトキシシランを加えて、上記の乳化重合体を架橋させることを試みた。ビニルトリメトキシシランを加えてから約5分間攪拌を続け、そしてエマルジョンを室温で16時間かき乱さずに放置した。

このエマルジョンのうちの8.0 gを直径100 mmのプラスチックペトリ皿へ注ぎ入れそしてそれを周囲条件下で20時間乾燥させて、エマルジョンからフィルムを流延した。結果として得られたフィルムはエラストマー性ではなかった。それよりも、これはシリカで増粘された重合体であった。同じエマルジョンを室温で72時間放置してから、このエマルジョンのもう一つのフィルムを流延した。このフィルムを16時間乾燥させた。調べてみると、これもエラストマー性でなかった。

上記乳化重合体のもう一つの100 g分へ、ジブチルスズジラウレートを0.58 g、続いてビニルトリメトキシシランを0.48 g、両方とも攪拌しながら加えた。エマルジョンのpHを約10まで上げるよう、少量の2-アミノ-2-メチル-1-プロ

パノールをやはり攪拌しながら加えた。この混合物を室温で24時間乱さずに放置してから、エマルジョンのうちの8.0 gを直径100mmのペトリ皿へ注ぎ入れてフィルムを流延した。フィルムを室温で20時間乾燥させた後に、それを調べてみるとエラストマー性であることが分った。

#### 例10

これは比較例である。

pHが9～10である例1のポリジメチルシロキサンエマルジョン200gへ、固体分含有量18%の水性分散フュームドシリカ(キャボット(Cabot)SC-2)77.8gをかき混ぜながら加えた。0.35gのオクタノン酸第一スズ(第一スズビス(2-エチルヘキサノエート))を加えそして5分後に1.05gのビニルトリメトキシシランを一滴ずつ加える間、攪拌を続けた。ビニルトリメトキシシランの添加後に、エマルジョンを更に3分間かき混ぜ、容器(1パイント(0.473l)のジャー)に蓋をし、そしてエマルジョンを室温で2時間かき乱さずに放置した。この後に、エマルジョンのうちの少量分(10g)

をペトリ皿へ注ぎ入れ、そしてエマルジョンを室温で約16時間乾燥させた。調べてみると、乾燥フィルムはエラストマー性でなかった。それは増粘された重合体からなっていた。

#### 例11

固体分含有量が約70重量%でpHが約8.3であり、エマルジョン粒子の平均径が0.6μm未満、そして重合体の分子量が平均して240,000より大きい、アニオン的に乳化させたポリジメチルシロキサンエマルジョン200gへ、0.70gのオクタン酸第一スズ(第一スズビス(2-エチルヘキサノエート))を加え、そしてエマルジョンを5分間攪拌した。次に、このエマルジョンへ、1分子当たりに平均して5個のメチル水素シロキサン単位及び3個のジメチルシロキサン単位があつてケイ素と結合した水素原子の含有量が約0.7～0.8重量%の範囲である、末端をトリメチルシロキシ単位でブロックされたポリジオルガノシロキサン1.40gを一滴ずつ、かき混ぜながら加えた。この有機水素化ケイ素の添加後に、エマルジョンを更に3分間攪拌し、

容器(1パイント(0.473l)のジャー)に蓋をして、エマルジョンを室温で20時間かき乱さずに放置した。容器のわずかな圧力上昇によっても、エマルジョン中に有意の気泡が生成されたことによっても、水素の発生が認められた。エマルジョンを再びかき混ぜながら、4gの2-アミノ-2-メチル-1-プロパノールを一滴ずつ加えた。全部の2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール添加してから、攪拌を続けながら、水性コロイドシリカの15重量%固体分のゾル(ナルゴアグ(R)1115)93gを希薄流でもってエマルジョンへゆっくりと加えた。コロイドシリカの添加に続いて、数滴の発泡防止剤ナルコ2311を加えた。攪拌を停止し、エマルジョンのうちの一部分をいくつかの2オンス(0.0591l)のバイアルへ移し、次いでそれらを軽く遠心分離機にかけてエマルジョンから気泡を取除いた。エマルジョンをいくつかの直径100mmのペトリ皿へ注ぎ入れ(1皿当たり8gのエマルジョン)、そしてこれらのペトリ皿を蓋をせず且つかき乱さずに24時間放置した。結果とし

て得られたフィルムはエラストマー性であった。周囲条件で1週間の老化後に機械的性質を測定したところ、極限引張強さは160psi(11.3kg/cm<sup>2</sup>)、極限伸びは480%であった。このエマルジョンの全固体分含有量はおよそ50重量%であった。それは、重合体100部当たり10部のシリカ(10pphのシリカ)を含有している予備硬化エマルジョンからなっていた。更に、それは、重合体重量を基準にして0.50pphの第一スズ触媒及び1pphの有機水素化ケイ素架橋剤を含有していた。

#### 例12

これは比較例である。

例11のエマルジョン200gへ0.70gのオクタン酸第一スズ(第一スズビス(2-エチルヘキサノエート))を加え、このエマルジョンを5分間攪拌混ぜた。次に、このエマルジョンへ1.40gの3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシランを一滴ずつかき混ぜながら加えた。このアミノ官能性シランの添加後、エマルジョンを更に3分間攪拌し、容器(1パイント(0.473l)の

ジャー)に蓋をして、エマルジョンを室温で20時間かき乱さずに放置した。エマルジョンのうちの一部を小さなバイアルへ移し、そしてこのバイアルを軽く遠心分離機にかけてエマルジョンから気泡を除去した。10 g のエマルジョンを直径 100 mm のベトリ皿へ注ぎ入れ、そしてこのベトリ皿を蓋をせず且つ乱さずに24時間放置した。結果として得られたフィルムはエラストマー性でなく、この乳化重合体が架橋されなかったことを示した。同じ実験を、2.8 g の上記のアミノ官能性シランを使用したことを除いて繰返した。この実験から得られた乾燥フィルムは、ほんのわずかだけエラストマー性であって、極めて粘着性であった。このエマルジョンへ、重合体 100 重量部当たり10部の(乾燥)シリカを有するエマルジョンを与えるようにナルコ1115コロイドシリカを加えた。このエマルジョンから流延しそして20時間乾燥させたフィルムはエラストマー性でなかった。

架橋剤として4.2 g の上記のアミノ官能性シランを使って実験を繰返したところ、同じ結果が得

られた。架橋剤として1.4 g のアミノプロピルトリエトキシシランを使用した場合にも、同じ結果が得られた。

## 特許出願人

ダウ コーニング コーポレーション

## 特許出願代理人

弁理士 青木 朗

弁理士 石田 敬

弁理士 山口 昭之

弁理士 西山 雅也